

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

---

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C08J 3/12, C08F 14/26 C08K 7/16, C08L 27/18	A1	(11) 国際公開番号 WO 93/16126  (43) 国際公開日 1993年8月19日 (19.08.1993)
(21) 国際出願番号 PCT/JP93/00140 (22) 国際出願日 1993年2月4日 (04. 02. 93)  (30) 優先権データ 特願平4/19998 1992年2月5日 (05. 02. 92) JP 特願平4/114443 1992年5月7日 (07. 05. 92) JP 特願平4/127348 1992年5月20日 (20. 05. 92) JP 特願平4/167519 1992年6月25日 (25. 06. 92) JP  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) (JP/JP) 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 国米社郎 (KOKUMAI, Masuo) (JP/JP) 中村幸治 (NAKAMURA, Yukiharu) (JP/JP) 岸根 光 (KISHINE, Mitsuru) (JP/JP) 喜多橋哲郎 (KITAHAHA, Tetsuo) (JP/JP) 湯川宏和 (YUKAWA, Hirokasu) (JP/JP) 澤田和秀 (SAWADA, Kazuhide) (JP/JP) 清水哲男 (SHIMIZU, Tetsuo) (JP/JP) 青山高久 (AOYAMA, Takahisa) (JP/JP) 〒566 大阪府摂津市西一丁目1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)	韓 相鳳 (HAN, Sang Bong) (KR/KR) ソウル江南区台峙洞美都アパートメント105-906 Seoul, (KR) (74) 代理人 弁理士 朝日奈泰太, 外 (ASAHI, Sohta et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)  (81) 指定国 DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), JP, US.  添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title : POLYTETRAFLUOROETHYLENE POWDER FOR MOLDING

(54) 発明の名称 ポリテトラフルオロエチレン成形用粉末

## (57) Abstract

Polytetrafluoroethylene powder for molding, which contains 0.01-1 wt.% of perfluorovinyl ether units, has a heat of crystallization of 18.0-25.0 J/g, and provides a molded article having a bending life of 7 million cycles or above, a creep resistance (at 200 °C, total deformation) of 20 % or less, and a creep resistance (at 25 °C, total deformation) of 15 % or less. The powder is excellent in both creep resistance and bending fatigue resistance required of a molding material for the parts of a machine subjected to repeated bending, such as a pump.

## (57) 要約

パーフルオロビニルエーテル単位を0.01～1重量%含む結晶化熱が18.0～25.0 J/gのポリテトラフルオロエチレン成形用粉末であり、曲げ寿命が700万回以上、耐クリープ性（200℃全変形）が20%以下、耐クリープ性（25℃全変形）が15%以下である成形品を与える成形用粉末。ポンプなどの反復的に屈曲が繰り返される部品の成形材料として、耐クリープ性と耐屈曲疲労性の両性質に優れたポリテトラフルオロエチレン成形用粉末を提供する。

## 情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	MW	マラウイ
AU	オーストラリア	GA	ガボン	NL	オランダ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BE	ベルギー	GN	ギニア	NZ	ニュージーランド
BF	ブルキナ・ファソ	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BG	ブルガリア	HU	ハンガリー	PT	ポルトガル
BJ	ベナン	IE	アイルランド	RO	ルーマニア
BR	ブラジル	IT	イタリア	RU	ロシア連邦
CA	カナダ	JP	日本	SD	スーダン
CF	中央アフリカ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CG	コンゴ	KR	大韓民国	SK	スロヴァキア共和国
CH	スイス	KZ	カザフスタン	SN	セネガル
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソビエト連邦
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TD	チャド
CS	チェコスロヴァキア	LU	ルクセンブルグ	TG	トゴ
CZ	チェコ共和国	MC	モナコ	UA	ウクライナ
DE	ドイツ	MG	マダガスカル	US	米国
DK	デンマーク	ML	マリ	VN	ベトナム
FI	フィンランド	MN	モンゴル		
ES	スペイン	MR	モーリタニア		

(1)

## 明 細 書

ポリテトラフルオロエチレン  
成形用粉末技術分野

- 5 本発明は耐屈曲疲労性が改善された成形品を与えるポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEと略することもある）成形用粉末、その製法、それからえられる造粒粉末に関する。

背景技術

- 10 テトラフルオロエチレン（TFE）の懸濁重合体は溶融成形ができないが耐薬品性、耐熱性に特に優れており、種々の成形品の成形材料として用いられている。それらの成形品のうちポンプ、ベローズ、ダイヤフラムなどの反復的に屈曲を繰り返す成形品には耐屈曲疲労性（曲げ  
15 寿命）と耐クリープ性とが同時に要求される。

TFEの単独重合体粉末からえられる成形品は十分に長い曲げ寿命をもつものの、耐クリープ性に劣り（たとえばダイキン工業（株）製のM-12では曲げ寿命720万回、耐クリープ性（200℃、荷重70kgf/cm<sup>2</sup>、全変  
20 形）26.7%）、高荷重下での強度が要求される成形品の材料として、充分満足できるものではない。

この耐クリープ性を改善する方法として、無機および有機の各種充填材（フィラー）、すなわちガラス繊維、炭素粉、グラファイト、二硫化モリブデン、プロ  
25 ンズ、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレン

(2)

オキシド、ポリアリレンサルファイドなどを加えることが知られている（特開昭52-24252号公報）。しかし、充填材を加えると耐クリープ性は改善されるが、反面、充填材から由来する不純物のために成形時に着色、変色などの問題を起こしたり、ボイドが生ずるために成形品の液およびガスの浸透性、透過性が増大するなどの問題がある。

これら問題の改善法として、各種添加剤を加えたり、充填材を表面処理したりすることが特公昭60-18696号公報、特公昭60-21178号公報、特公平2-57093号公報などに示されているが、それでも充填材に起因する問題を完全に解消できないし、製造工数、製造費用も増大する。

耐クリープ性を向上させる別の方法として、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）やパーフルオロ（アルコキシアルキルビニルエーテル）などの改質剤をTFEに共重合させる方法が知られている（特公昭51-46794号、特公昭59-31524号各公報）。この方法は改質剤を共重合させ、熔融成形不可という性質を保持したまま耐クリープ性を改善しようとするものである。特公昭51-46794号公報では、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）を0.02～0.26重量%共重合させてポリテトラフルオロエチレンをえているが、実際にえられているものは、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）のばあいは65℃で重合しており、熔融粘度 $1 \times 10^9$ ポイズで標準比重2.175～2.186のものである。また、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）を用いたばあいも65℃という高い重合温度と100～225 ppmという高濃度の開始剤量で重合しており、えられたポリテトラフルオロエチレンは単独重合

(3)

体よりも低分子量である。

このポリテトラフルオロエチレンは、TFEの単独重合体に比して耐クリープ性は改善されるものの、耐屈曲疲労性（曲げ寿命）が低下してしまうという問題がある。

- 5    このようなポリテトラフルオロエチレンに係る製品として現在、たとえばヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト社製のTFM-1700、三井・デュポンフロロケミカル（株）製のTG-70Jが市販されているが、これらの耐屈曲疲労性（曲げ寿命）、耐クリープ性などを測定すると、耐クリープ性はポリテトラフルオロエチレンの単独重合体と比べて改善されているものの、耐屈曲疲労性は低下している。

- 15    また、特公昭50-31524号公報にはTFEにパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）を0.0004～0.0029モル％共重合させることが記載されているが、そのビニルエーテル含量では耐クリープ性を改善するには不十分である。

- 20    ポリテトラフルオロエチレン成形品の曲げ寿命と耐クリープ性との関係は、一般に曲げ寿命をよくすると耐クリープ性が低下し、耐クリープ性をよくすると曲げ寿命が低下する傾向にある。しかし、本発明者らはパーフルオロビニルエーテル含量と結晶化熱とが特定の範囲にあるとき、曲げ寿命を改良しても耐クリープ性の悪化が抑えられるという特異的な性質を見出し本発明を完成した。

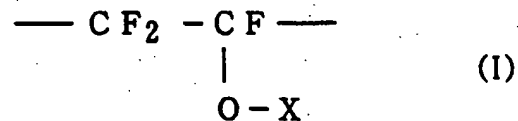
- 25    本発明は、耐クリープ性および耐屈曲疲労性（曲げ寿命）の両性質を兼ね備えたポリテトラフルオロエチレン成形品を与える成形用粉末を提供することを目的とする。

発明の開示

(4)

本発明のポリテトラフルオロエチレン成形用粉末は、溶融成形できず、 $0.5 \sim 9 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積および $100 \mu\text{m}$ 以下の平均粒径を有するポリテトラフルオロエチレン粉末であって、

5 ポリテトラフルオロエチレンが、式 (I) :



(式中、Xは炭素数1～6のパーフルオロアルキル基または炭素数4～9のパーフルオロアルコキシアルキル基である)で表わされるパーフルオロビニルエーテル単位  
10 を $0.01 \sim 1$ 重量%、好ましくは $0.03 \sim 0.20$ 重量%含有するものであり、かつ示差走査型熱量計で測定する結晶化熱が $18.0 \sim 25.0 \text{ J} / \text{g}$ 、好ましくは $18.0 \sim 23.5 \text{ J} / \text{g}$ であるものであり、

該粉末からえられる成形品が

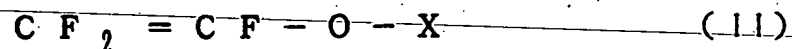
15 (a) 700万回以上の曲げ寿命、

(b)  $200^\circ\text{C}$ において20%以下の耐クリープ性(全変形)、および

(c)  $25^\circ\text{C}$ において15%以下の耐クリープ性(全変形)

を有するものであることを特徴とするものである。

20 かかる成形用粉末は、テトラフルオロエチレンと式 (II) :



(式中、Xは前記と同じ)で表わされるパーフルオロビニルエーテルとを開始剤として過硫酸塩を用いて $40 \sim 55$

25  $^\circ\text{C}$ の温度にて懸濁重合することによりえられる。

(5)

### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明で採用する示差走査型熱量計で測定した D S C チャートから結晶化熱を求める方法の説明図である。

- 5 図 2 は、実施例 19～22 および比較例 22～24 で作製した成形品の概略一部切欠縦断面図である。

### 発明を実施するための最良の形態

用いる式 (11) のパーフルオロビニルエーテルとしては、たとえばパーフルオロ（メチルビニルエーテル）、  
10 パーフルオロ（エチルビニルエーテル）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）、パーフルオロ（ブチルビニルエーテル）、パーフルオロ（ペンチルビニルエーテル）、パーフルオロ（ヘキシルビニルエーテル）などのパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）；パーフルオ  
15 ロ（2-メトキシプロピルビニルエーテル）、パーフルオロ（2-プロポキシプロピルビニルエーテル）などのパーフルオロ（アルコキシアルキルビニルエーテル）などがあげられる。このパーフルオロビニルエーテル単位の P T F E 中における含有量は 0.01～1 重量％、好ま  
20 くは 0.03～0.20 重量％であり、少なすぎると耐クリープ性が低下し、多すぎると引張り強度、耐クラック性が低下し、また高価なパーフルオロビニルエーテルを多量に使用する割には耐クリープ性の改善効果が少なく、経済的に不利である。

- 25 懸濁重合は前記の性質を満たす重合条件で行なう。特に重合温度と開始剤および開始剤濃度を適切に調節することが重要である。



(6)

一般にテトラフルオロエチレンとパーフルオロビニル  
エーテルの懸濁重合は0～100℃の重合温度で有機もし  
くは無機過酸化物またはレドックス系の開始剤を用い比  
較的高い開始剤濃度で行なわれている。高分子量のポリ  
5 テトラフルオロエチレンをうるには、それらをいずれも  
下げる必要があるが、工業レベルでの製造においてはそ  
の調節や組合せが意外に困難である。

本発明においては、開始剤として好ましくは55℃にお  
ける半減期が18～120時間の過硫酸塩を用い重合温度を  
10 40～55℃とし、さらに好ましくは開始剤の仕込量を重合  
開始後3時間までの分解量が重合水に対する濃度で $4 \times 10^{-7}$ ～ $8 \times 10^{-6}$ モル／リットルになる量とする重合条件  
が採用される。開始剤の半減期が18時間より短いばあい  
や重合開始3時間後までの開始剤分解量が $8 \times 10^{-6}$ モル  
15 /リットルよりも多いばあいには分子量が高くなり、  
また半減期が120時間より長い分解量が $4 \times 10^{-7}$ モル  
/リットル未満のばあいは重合速度が遅すぎて工業レベ  
ルの製造に適さない。

過硫酸塩としては、過硫酸アンモニウム（A P S）、  
20 過硫酸カリウム（K P S）などがあげられる。

この重合の際、重合水のpHを塩基性のpHに保って  
重合槽の腐食をできるだけ少なくするために、重合水中  
に炭酸アンモニウムのような緩衝剤を溶解させることが  
好ましい。

25 また重合は、ばあいによってはパーフルオロカルボン  
酸の塩のようなテロゲンの不活性の乳化剤、たとえば、  
パーフルオロオクタン酸アンモニウム、パーフルオロノ  
ナン酸アンモニウム等を、重合水に対して1～200 ppm

(7)

添加して行なってもよい。このように乳化剤を少量添加して重合することにより、えられる粉末の比表面積が増大 ( $5.0 \sim 9.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ ) し、成形の際に圧力伝達性が優れたものとなる。また、この粉末からえられる成形品は、稠密性に優れ、電気的特性もよい。

重合時間は約 8 ～ 25 時間であり、えられるポリテトラフルオロエチレンは高分子量のものであって、後述する示差走査型熱量計で測定する結晶化熱が  $18.0 \sim 25.0 \text{ J} / \text{g}$ 、好ましくは  $18.0 \sim 23.5 \text{ J} / \text{g}$  のものである。また、このものは、通常約  $5.0 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{11}$  ポイズ、好ましくは  $5.0 \times 10^9 \sim 7.0 \times 10^{10}$  ポイズの熔融粘度 ( $380^\circ \text{C}$ ) を有しているものである。

懸濁重合でえられたポリテトラフルオロエチレン原末を通常の乾燥、粉碎処理して比表面積が  $0.5 \sim 9.0 \text{ m}^2 / \text{g}$  で平均粒径が  $100 \mu \text{m}$  以下、好ましくは  $50 \mu \text{m}$  以下の成形用粉末とする。この成形用粉末はそのままポリテトラフルオロエチレンの一般的な成形方法により加工することができ、前記の性能を有する成形品を与える。成形法としては圧縮成形法、ラム押出成形法、等圧成形法など従来通常に行なわれている方法が採用できる。

えられる成形品は、

- (a) 示差走査型熱量計で測定する結晶化熱が成形用粉末と同程度のものであり、
- (b) 曲げ寿命が 700 万回以上、好ましくは 1000 万回以上、
- (c) 耐クリープ性 (全変形) が  $200^\circ \text{C}$  で 20% 以下、および
- (d) 耐クリープ性 (全変形) が  $25^\circ \text{C}$  で 15% 以下のものである。

(8)

さらに、えられる成形品は、S V I (stretching void index) が低いという性質を有している。S V I は、A S T M D 4 8 9 5 - 8 9 の 1 0 . 9 に記載されている物性であり、引張試験を行なうまえの成形品比重と引張試験を行なった後の成形品比重の差の指数である。  
5 これは、成形品が引っ張られることによって生じるボイドの多少を示す数値と考えられる。すなわち、S V I 値が小さい程、引張力を受けてもボイドが生じにくいものである。本発明のポリテトラフルオロエチレン粉末によ  
10 ってえられる成形品は、50以下、好ましくは40以下のS V I 値を有している。

このような性能を有するポリテトラフルオロエチレン成形品は従来知られておらず、本発明により初めて提供しえたものである。

15 本発明のポリテトラフルオロエチレン成形用粉末は、公知の造粒法により造粒してもよい。たとえば、水および25℃における表面張力が約40dyne/cm以下の有機液体からなる二相液体媒質中で成形用粉末を均一に攪拌混合することによって造粒することができる。有機液体とし  
20 ては、ペンタン、ドデカンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、クロロホルム、クロロベンゼン、トリクロロトリフルオロエタン、モノフルオロトリクロロメタン、ジフルオロテトラクロロエ  
25 タンなどのハロゲン化炭化水素などを用いることができる。これらのうちハロゲン化炭化水素が好ましく、特に1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1-ジクロロ-2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、1, 3-ジ

(9)

クロロ-1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパン、  
1, 1-ジクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタン、  
1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタンなどの塩化炭化  
5 水素やフッ化塩化炭化水素が好ましい。これらは不燃性  
であり、かつフロン規制の要求などを満足するからであ  
る。これらの有機液体は単独で用いてもよく、2種以上  
を組み合わせ用いてもよい。

えられる造粒粉末は、見掛比重が造粒前の一次粉末の  
2~3倍にも大きくなり、流動性や取扱い性にも優れた  
10 ものであるため、自動圧縮成形にも適したものである。  
具体的には、

- (a) 150 ~ 1000  $\mu\text{m}$  の平均粒径、
- (b) 0.5 ~ 1.0  $\text{g}/\text{cm}^3$  の見掛比重、および
- (c) 平均粒径の 0.7 ~ 1.3 倍の粉末が 30 重量% 以上、好  
15 ましくは 35 ~ 45 重量% である粒度分布  
を有するものである。35 ~ 45 重量% のばあいには、見掛比  
重が他のばあいよりも大きくなる傾向がある。

また、この造粒粉末からえられる成形品は、

- (d) 500 万回以上の曲げ寿命、
- 20 (e) 50 以下の S V I

を有するものである。

本発明の造粒粉末は、溶着性や電気絶縁性にも優れて  
いる。この溶着性や電気絶縁性は、パーフルオロビニル  
エーテル単位を含むポリテトラフルオロエチレン粉末が  
25 優れた値を有することは知られており、たとえば後述す  
る特公平 3-39105 号公報に記載の評価方法を用いて測定  
することができる。

また、本発明のポリテトラフルオロエチレン成形用粉

(10)

末には、フィラーを適宜配合してもよい。さらに、フィラーを配合した成形用粉末を、公知の造粒法により造粒してもよい。

- 配合するフィラーは特に制限されず、配合量はポリテ  
5   トラフルオロエチレン（PTFE）／フィラー（重量比）  
が20～99／80～1、好ましくは30～99／70～1である。  
具体例としては、たとえばガラス繊維（3～30重量％。  
配合量。以下同様）、グラファイト粉末（3～30重量％）、  
10   銀粉末（10～80重量％）、銅粉末（10～80重量％）、ス  
テンレス鋼粉末（3～50重量％）、ステンレス鋼繊維  
（3～50重量％）、ニッケル粉末（3～50重量％）、ニ  
ッケル繊維（3～50重量％）、二硫化モリブデン粉末  
（3～30重量％）、コークス粉末（5～30重量％）、カ  
15   ーボン繊維（3～30重量％）、ポリオキシベンゾイルポ  
リエステルなどの芳香族系耐熱樹脂粉末（5～30重量％）、  
チッ化ホウ素粉末（1～20重量％）、ポリイミド粉末  
（5～30重量％）、テトラフルオロエチレン－パーフル  
オロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）粉末  
20   （5～30重量％）、フッ化雲母粉末（5～40重量％）、  
カーボンブラック（1～30重量％）、ポリフェニレンサ  
ルファイド粉末（1～30重量％）などの1種または2種  
以上があげられるが、これらに限定されない。また、P  
TFEディスパージョンやシランカップリング剤などで  
25   フィラーを表面処理してもよい。2種以上のフィラーを  
用いるばあい、ガラス繊維とグラファイト粉末、ガラス  
繊維と二硫化モリブデン粉末、青銅粉末と二硫化モリブ  
デン粉末、青銅粉末とカーボン繊維、グラファイト粉末

(11)

とコークス粉末、グラファイト粉末と芳香族系耐熱樹脂粉末、カーボン繊維と芳香族系耐熱樹脂粉末などの組合せが好ましい。混合法は湿式でも乾式でもよい。

本発明のポリテトラフルオロエチレン成形用粉末は、  
5 前記フィラーの他、通常の添加剤、たとえば着色剤、帯電防止剤などを配合することができる。

本発明の成形用粉末はその優れた性質により、単独あるいはフィラーを配合してつぎのような用途の成形品の原料として有用である。たとえば、耐屈曲性が要求されるペローズ、ダイヤフラム、ホース、ピストンリング、  
10 バタフライバルブなどの耐屈曲性成形品；耐クリープ性が要求されるボールバルブシート、パッキン、ガスケット、ピストンリング、ペローズ、ダイヤフラム、バタフライバルブなどの耐クリープ性成形品；耐ガス透過が要  
15 求されるペローズ、ダイヤフラム、ホース、パッキン、ガスケットなどの耐ガス透過性成形品などがあげられる。

これらのうち、耐薬品性と耐屈曲性、耐クリープ性、耐ガス透過性が要求されるケミカルポンプのペローズやダイヤフラムに特に好適である。ケミカルポンプは化学  
20 工業や半導体製造装置において腐食性の強い流体、たとえばフッ素、塩化水素、硫黄酸化物、チッ素酸化物、ホスゲンなどの気体、フッ化水素、塩酸、硫酸、硝酸、オキシ塩化リン、塩化チオニル、塩化スルフルル、クロム酸、その他各種有機酸および酸ハロゲン化酸などの液体  
25 を輸送するのに用いられている。従来、こうしたケミカルポンプの可撓性の可動部分であるペローズやダイヤフラムの成形材料には耐薬品性を主眼としてポリテトラフルオロエチレンが用いられている（特開昭47-32422号、

(12)

特開昭48-2320号、特開昭60-151465号、特開平1-116306号各公報)。しかし、これらの先行技術は、いずれもペローズ、ダイヤフラムを組み込んだ装置の構造の改良に関するものであり、耐屈曲性や耐クリープ性に関して改良を加えているものではない。また、耐クリープ性の改善のため溶融成形可能なパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体をポリテトラフルオロエチレンに混合した例が特開昭61-127976号公報に記載されているが、耐屈曲性は改善されていない。

10 本発明の成形品は、前記のごとく耐クリープ性はもとより耐屈曲性も優れており、しかも耐ガス透過性も有しているので、本発明のペローズやダイヤフラムを用いたケミカルポンプはメンテナンスフリーで長期間使用できる優れたものである。

15 フィラーを配合した成形用粉末は、高温における耐クリープ性と共に耐摩耗性が要求される成形品に特に好適に使用できるが、そののみに限られるものではない。具体例としては、たとえばピストンリング、パワーステアリング用シール材、各種メカニカルシール材、軸受、ガ  
20 スケット、バルブシート、パッキン、ベアリングパッドなどがあげられ、特に自動車用の摺動部材やシール材に好適である。それらの成形法は従来の溶融成形できないPTFE粉末と同様の方法でよく、たとえば(自動)圧縮成形法、ラム押出成形法、等圧成形法などがあげられ  
25 る。また、特定の低結晶化熱PTFE自体が耐摩耗性に優れているため、フィラーの量を少なくして成形品の機械的性質(たとえば引張強度、伸びなど)を改良することもできる。

(13)

つぎに、本明細書に記載されている測定値の測定法をまとめて示す。

(パーフルオロビニルエーテル含量の測定)

赤外分光分析法により特性吸収（パーフルオロ（プロ  
5 ピルビニルエーテル）のばあいには  $1040\text{ cm}^{-1} \sim 890\text{ cm}^{-1}$  の間）から求める。

(平均粒径の測定)

J I S K 6 8 9 1 - 5 . 4 に準拠して、10分間の振動時間で測定する。

10 (粒度分布の測定)

平均粒径の0.7 ~ 1.3 倍の直径を有する粒子の全粒子に対する重量割合であり、平均粒径に0.7 倍あるいは1.3 倍の値を乗ずることによって算出し、累積曲線中にその点を書込むことによって重量割合を求める。

15 (比表面積の測定)

アナリティカル・ケミストリー (Anal. Chem.) 30巻、1387頁 (1985年) 記載のチッ素吸着法に従ってモノソープ (湯浅アイオニクス (株) 製) にて測定する。

(溶融粘度の測定)

20 内径50mmの金型に210 gの粉末を充填し、約30秒間かけて最終圧力が約  $300\text{ kg/cm}^2$  となるまで徐々に圧力を加え、さらに5分間その圧力に保ち予備成形体をつくる。金型から予備成形体を取り出し、空気電気炉中で365℃  
25 まで50℃/時間の速度で昇温し、その温度に5.5時間保持したのち50℃/時間の速度で室温まで降温して円筒形の焼成体Aをうる この焼成体を側面に沿って切削加工して厚さ0.5 mmの帯状シートBを作製する。この帯状シートBから幅4 ~ 5 mmで長さ15mmの試験片を切り取り、



(14)

幅と厚さを正確に測定して断面積を計算する。サーモフ  
 レックス試料下位置 T M A (理学電機 (株) 製) を用い、  
 試験片の両端に試験片装着金型を装着間距離が 1 cm にな  
 るように取りつける。この金型 - 試験片アセンブリを円  
 5 柱状の炉に入れ、20℃/分の速度で室温から 380℃まで  
 昇温し、この温度に約 5 分間保持したのち約 15 g の負荷  
 をかける。伸びの時間変化の曲線から、負荷の 60 分後～  
 120 分後の 60 分間の伸びを測定し、時間 (60 分間) に対  
 する伸びの割合 ( $dL_T / dT$ ) を求め、次式により溶  
 10 融粘度 ( $\eta$ ) を求める。

$$\eta = W \times L_T \times g / 3 \times (dL_T / dT) \times A_T$$

W : 引張加重 (g)

L<sub>T</sub> : 380℃での試験片長 (cm) (室温よ  
 りも約 8% 増大)

15 A<sub>T</sub> : 380℃での試験片の断面積 (cm<sup>2</sup>)  
 (室温よりも約 37% 増大)

g : 重力定数 (980 cm/秒<sup>2</sup>)

(示差走査型熱量計 (DSC) による結晶化熱の測定)

未焼結の粉末約 3 mg を精秤し、専用のアルミパンに収  
 20 納し、DSC ((株) 島津製作所製の DSC-50) で測  
 定する。測定は、まずアルミパンを N<sub>2</sub> 雰囲気下 250℃  
 まで昇温して一旦保持し、さらに 10℃/分の速度で 380℃  
 まで昇温して結晶を充分融解させる。ついで 380℃か  
 ら 10℃/分の速度で 250℃まで降温し、結晶化点におけ  
 25 る結晶化熱を測定する。なお、結晶化熱の値は図 1 に示  
 すように、えられる DSC チャートの 275℃の点からピー  
 ク他端へ接線を引き、ピークの曲線と接線で囲まれた  
 面積から求めてある。図 1 は実施例 3 の例である。

(15)

## (曲げ寿命の測定)

溶融粘度測定で作製した帯状シートBから幅6.5 mm、長さ14 cmの試験片を切り出し、ASTM D 2176-63 Tに記載されたMIT試験機を用い、試験片に1.25 kgの張力をかけながら試験片が破断するのに要する2回曲げの回数を調べる。

## (耐クリープ性の測定)

溶融粘度測定で作製した円筒状の焼成体Aから加圧方向と平行な方向に直径11.3 mm、高さ10 mmの試験片を削り出し、ASTM D 621に準拠して試験片に200 °Cで70 kgf/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ、24時間保持したのちの変形量を全変形とする。つぎに荷重を取り去り、さらに200 °Cで24時間放置したのちの最初の試験片の長さからの変形量を永久変形とする。25 °Cでの耐クリープ性は荷重を140 kgf/cm<sup>2</sup>としたほかは同様にして測定する。

## (溶着ファクターの測定)

特公平3-39105号公報に記載された方法に準拠して測定を行なう。

すなわち、内径50 mmの金型に185 gの造粒した成形用粉末を充填し、約30秒かけて最終圧力が約150 kgf/cm<sup>2</sup>となるまで徐々に圧力を加え、さらに5分間その圧力に保ち、50 mmの直径および45 mmの長さを有する予備成形体をうる。この円筒状物の各々を無荷重下に53 mmの直径のガラス管中でつぎのように焼成する。

45 °C/時間の速度で20 °Cから380 °Cまで昇温し、その温度に4時間保持した後、45 °C/時間の速度で20 °Cまで冷却する。このサイクルを繰返す。こうしてえられる溶着物質を回転させ、中間において(クランプでつかまれ

(16)

ている領域の外側) 20mmの直径を有している試験体を切削する。同様にして、溶着していない(すなわち、最初から90mmの充分の長さにプレス成形されている)比較用試験体を製造する。これらの試験体を破壊するまでの拡張力を測定するために引張試験に委ね、D I N 5 3 4 5 5のガイドラインに従って30mm/分の引張速度で実施する。溶着ファクターは溶着した試料が破壊する際の引張力を溶着していない試料が破壊する際の引張力によって割った商である。

10 (孔数の測定)

内径50mmの金型に210 gの造粒した成形用粉末を充填し、約30秒かけて最終圧力が約350 kgf/cm<sup>2</sup>となるまで徐々に圧力を加え、さらに5分間その圧力に保ち予備成形体をつくる。金型から予備成形体を取り出し、空気電気炉中で380℃まで45℃/時間の速度で昇温し、その温度に4時間保持した後、45℃/時間の速度で室温まで降温して円筒形の焼成体をうる。ついでこの焼成体から厚さ0.2 mmのシートを作製する。50mmの幅および0.2 mmの厚さを有するこのスライスシートを5000ボルトの直流電圧が掛けられている電極間を通す。シートはロールによって10cm/secの速度で順次送り込み、1 m<sup>2</sup>のシートの孔数(電氣的欠損部)を測定する。上側の電極はすだれ状に出ており、シートの全面にあたるようにする

(実質的にシート全面に電圧が掛けられているのと同じ状態)。孔数は計数機によって記録する。結果は孔/m<sup>2</sup>に示す。

(S V I 値の測定)

A S T M 0 4 8 9 5 - 8 9 - 1 0 . 9 に記載の方法

(17)

に準拠して測定する。

すなわち、76mmφ金型に粉末29gを入れ、まず、成形  
圧70kgf/cm<sup>2</sup>で2分間保持する。つぎに成形圧を140  
kgf/cm<sup>2</sup>まで上げて、さらに2分間保持する。金型か  
5 ら予備成形体を取り出し、290℃に設定された空気電気  
炉中に入れる。この後120℃/hrの速度で380℃まで昇  
温し、その温度に30分間保持したのち、60℃/hrの速度  
で294℃まで降温する。この温度で、24分間保持してか  
ら炉外に取り出し空冷する。このようにしてえられたデ  
10 ィスク状の成形体からASTM規格のマイクロダンベルで、  
引張試験片を打ち抜く。この試験片の引張試験を行なう  
前後の比重の差を測定して下式によってSVI値を求め  
る。なお引張試験はチャック間12.7mm、引張速度5mm/  
minで行ない、伸度500%以上で破断したサンプルより  
15 比重サンプルをとる。

$$SVI = (\text{引張る前の比重} - \text{引張った後の比重}) \times 1000$$

#### (耐摩耗性の測定)

成形圧が500kgf/cm<sup>2</sup>であること以外は前記溶融粘  
度の測定のばあいと同様にして成形用組成物を用いて圧  
縮成形し、焼成して円筒状の焼成体Cを作製する。この  
20 焼成体Cを切削して、鈴木・松原式摩擦摩耗試験用のサ  
ンプル(25.6mmφ/20mmφ/15mm長)を作製する。オリ  
エンテック(株)製の鈴木・松原式摩擦摩耗試験機を用  
い、相手材をアルミニウム材(JIS 2024P)、  
25 荷重4kgf/cm<sup>2</sup>、速度1m/秒、試験時間65時間で摩  
擦摩耗試験を行ない、摩耗係数および摩擦係数を調べる。

摩耗係数の計算方法は、つぎの式による。

(18)

$$k = w / (p \times v \times t)$$

ただし、 $k$  : 摩耗係数、 $w$  : 摩耗量 (mm)、 $p$  : 荷重 ( $\text{kgf} / \text{cm}^2$ )、 $v$  : 速度 ( $\text{km} / \text{sec}$ )、 $t$  : 時間 (sec)。

#### 5 (見掛比重の測定)

J I S K 6 8 9 1 - 5 . 3 に準拠して測定する。

(引張強度および伸びの測定)

溶融粘度測定で作製した帯状シート B から J I S ダンベル 3 号で試験片を打ち抜き、J I S K 6 8 9 1 - 5 . 10 8 に準拠して、総荷重 500 kg のオートグラフを用い、引張速度 200 mm / 分で引張り、破断時の応力と伸びを測定する。

つぎに本発明の成形用粉末を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。 15 い。

#### 実施例 1

炭酸アンモニウム 3.3 g を純水 54.8 リットルに溶かした溶液を 170 リットル容のオートクレーブに仕込み、イカリ型攪拌翼で攪拌 (110 r. p. m.) する。脱気したのち 20 テトラフルオロエチレンを  $0.5 \text{ kg} / \text{cm}^2$  (ゲージ圧) まで仕込む。この操作を 3 回繰り返したのちパーフルオロ (プロピルビニルエーテル) 85 g をテトラフルオロエチレンを用いて圧入し、反応系の温度を  $50^\circ\text{C}$  にあげたのち 25 テトラフルオロエチレンを反応系内圧が  $8 \text{ kg} / \text{cm}^2$  になるまで圧入する。これに過硫酸アンモニウム ( $55^\circ\text{C}$  の半減期 46.3 時間。なお、このときの重合開始後 3 時間までの過硫酸アンモニウムの分解量は、重合温度  $50^\circ\text{C}$  において  $1.2 \times 10^{-6}$  モル / リットル重合水) 715 mg の水溶液

(19)

0.2 リットルを加えて重合を開始する。重合は、反応系内圧が  $8 \text{ kg/cm}^2$  に維持されるようにテトラフルオロエチレンを連続的に圧入し、水性媒体の重量に対して 22.5 重量% のテトラフルオロエチレンが消費されるまで行なったのち、モノマーを放出する。室温にまで冷却後、えられたポリテトラフルオロエチレン原末を取り出し、粗く粉碎する。この粗粉末を乾燥したのち微粉碎機で平均粒径が約  $30 \mu\text{m}$  になるまで粉碎して、本発明のポリテトラフルオロエチレン成形用粉末をうる。

10 この重合条件を表 1 に、またえられたポリテトラフルオロエチレンの物性とこの成形用粉末を用いて成形された成形品の物性を表 2 に示す。

#### 実施例 2 ～ 7

表 1 に示す重合条件で実施例 1 と同様にして重合、粉碎して本発明のポリテトラフルオロエチレン成形用粉末をえ、諸物性を調べた。結果を表 2 に示す。

#### 比較例 1 ～ 8

表 1 に示す重合条件で実施例 1 と同様にして重合、粉碎して比較用のポリテトラフルオロエチレン成形用粉末をえ、諸物性を調べた。結果を表 2 に示す

#### 比較例 9 ～ 10

市販の TFM-1700 (ヘキスト社製)、TG-70J (三井・デュポンフロロケミカル(株)製)の諸物性を比較例 1 ～ 8 と同様に調べた。結果を表 2 に示す。

[以下余白]

(20)

表 1

重合条件	実施例							比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8
温度 (°C)	50	50	45	50	50	50	50	70	70	70	50	40	70	70	50
パーフルオロビニルエーテル種類	1) PPVE	PPVE	PPVE	PPVE	2) PPPVE	PPVE	PPVE	PPVE	PPVE	PPVE	PPVE	PPVE	PPPVE	—	PPVE
仕込量 (g)	85	85	85	85	280	85	55	85	85	85	85	85	280	—	10
開始剤種類	3) APS	APS	APS	APS	APS	APS	APS	APS	APS	APS	APS	4) レフックス	APS	APS	APS
量 (mg)	715	2750	2750	715	715	715	715	715	143	649	5500	1254/ 693	143	143	715
乳化剤 <sup>5)</sup> (g)	—	—	—	0.4	—	4.0	—	—	—	0.4	—	—	—	—	—
重合時間 (時間)	16.6	9.2	14.0	13.0	21.0	11.5	10.5	3.8	15.7	5.9	5.9	13.6	5.1	4.6	8.5

1) パーフルオロ (n-プロピルビニルエーテル)

2) パーフルオロ (2-プロポキシプロピルビニルエーテル)

3) 過硫酸アンモニウム

4) APS/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>

5) パーフルオロオクタノ酸アンモニウム

(21)

表 2

	性 質	実 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
重 合 体 物 性	得量 (kg)	12.3	12.4	12.3	12.4	12.4	12.4	12.3
	パーフルオロビニルエーテル含量 (重量%)	0.062	0.070	0.075	0.106	0.172	0.090	0.04
	熔融粘度 (ポイズ $\times 10^{10}$ )	5.1	4.7	5.0	0.82	5.3	0.60	7.1
	粉末の比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	1.5	—	—	6.0	—	8.0	2.5
	融解熱 ( $\text{J/g}$ )	21.9	22.5	22.2	21.7	22.4	22.3	23.0
	結晶化熱 ( $\text{J/g}$ )	20.6	22.3	22.0	22.6	22.2	22.5	22.9
成 形 品 物 性	曲げ寿命 (万回)	1540	1140	1580	1230	1480	1550	1410
	耐クリープ性							
	荷重140kgf/cm <sup>2</sup> 25°C全変形 (%)	13.7	13.1	13.5	11.0	13.0	11.2	13.5
	25°C永久変形 (%)	4.5	4.5	4.6	4.4	4.7	4.3	4.8
	荷重70kgf/cm <sup>2</sup> 200°C全変形 (%)	18.1	17.8	18.0	12.7	17.9	13.0	18.0
	200°C永久変形 (%)	6.2	5.3	5.7	4.2	6.0	4.5	7.0
	引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	411	420	405	370	405	365	458
	引張伸び (%)	408	415	410	366	410	370	405
	SVI	38	48	36	40	37	36	40



(2)

比 較 例										
1	2	3	4	5	6	7	8	9 <sup>6)</sup>	10 <sup>7)</sup>	
12.4	12.4	12.4	12.3	12.4	12.4	12.4	12.4	—	—	—
0.075	0.075	0.063	0.080	0.071	0.160	なし	0.005	0.12	0.053	
2.3	4.0	0.51	4.0	2.1	3.9	15.9	9.0	2.3	1.1	
2.7	—	5.0	—	—	—	—	3.0	2.7	3.3	
28.7	26.5	31.8	26.8	28.0	27.2	22.3	22.8	29.3	30.0	
27.7	25.8	32.2	26.2	27.3	26.4	22.4	22.6	28.3	28.7	
350	620	270	580	420	530	750	720	360	180	
11.0	11.9	11.2	11.8	11.7	14.8	16.7	16.0	11.0	9.7	
5.9	3.9	4.5	4.0	4.8	3.5	9.7	8.0	3.1	5.0	
14.6	17.2	17.1	16.8	15.4	16.6	30.6	28.0	14.2	17.1	
4.4	4.4	5.5	5.0	4.5	5.0	19.3	15.0	3.7	6.2	
362	390	291	395	385	405	471	450	430	435	
498	456	540	444	470	450	393	405	470	440	
62	53	65	55	60	58	270	210	70	76	

6)ヘキスト社製のTFM-1700 7)三井・デュポンフロロケミカル(株)製のTG-70J

### 実施例 8

実施例 1 で製造したポリテトラフルオロエチレン成形用粉末 2 kg と水 7 リットルを槽内温度 25℃ の 10 リットル容のステンレス鋼製の造粒槽に入れ、櫛型の攪拌翼を用い 600 r. p. m. の回転数で 2 分間攪拌したのちトリフルオロトリクロロエタン 770 ml を加え、さらに 2 分間攪拌する。ついで攪拌翼を解砕能をもつ羽根型に変えて 5 分間 2000 r. p. m. で攪拌したのち、再度攪拌翼を櫛型に変え、600 r. p. m. で攪拌しながら 47℃ まで昇温して有機溶剤を蒸発回収する。30℃ に冷却後取り出し、120℃ で 24 時間乾燥する。

えられたポリテトラフルオロエチレン成形用造粒粉末の諸物性を測定した。結果を表 3 に示す。

### 実施例 9

トリフルオロトリクロロエタンの添加量を 730 ml としたほかは実施例 8 と同様にして造粒する。

えられた造粒粉末の物性を表 3 に示す。

### 実施例 10

トリフルオロトリクロロエタンに代えて、1, 3-ジクロロ-1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパンを用い、その添加量を 780 ml としたほかは実施例 8 と同様にして造粒する。

えられた造粒粉末の物性を表 3 に示す。

### 比較例 11

比較例 1 でえられた比較用ポリテトラフルオロエチレン成形用粉末を用いたほかは実施例 8 と同様にして造粒する。

えられた比較用造粒粉末の物性を表 3 に示す。

**比較例 12**

比較例 1 でえられた比較用ポリテトラフルオロエチレン成形用粉末を用いたほかは実施例 9 と同様にして造粒する。

- 5 えられた比較用造粒粉末の物性を表 3 に示す。

**比較例 13**

比較例 7 でえられた比較用ポリテトラフルオロエチレン成形用粉末を用いたほかは実施例 8 と同様にして造粒する。

- 10 えられた比較用造粒粉末の物性を表 3 に示す。

[以下余白]

(25)

表 3

物 性	実 施 例			比 較 例		
	8	9	10	11	12	13
平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	541	416	520	418	328	483
見掛比重 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.82	0.84	0.81	0.79	0.81	0.75
$d_{50}$ の0.7~1.3倍の成分 (重量%)	52.1	43.8	50.5	44.9	39.0	51.2
曲げ寿命 (万回)	1050	1230	1110	150	170	430
溶着ファクター	0.92	0.93	0.91	0.98	0.99	0.51
孔数 (孔/ $\text{m}^2$ )	40	36	39	38	37	61
耐クリープ性 荷重140kgf/ $\text{cm}^2$						
25℃全変形 (%)	13.9	13.8	13.8	11.5	11.2	17.1
25℃永久変形 (%)	4.8	4.7	4.8	6.2	6.0	9.8
荷重70kgf/ $\text{cm}^2$						
200℃全変形 (%)	18.5	18.3	18.4	14.8	14.8	30.7
200℃永久変形 (%)	6.5	6.3	6.6	4.7	4.5	19.5
引張強度 (kgf/ $\text{cm}^2$ )	403	405	402	355	360	392
引張伸び (%)	401	405	406	485	495	351
SVI	39	35	39	76	60	278

## 実施例 11

実施例 1 によってえられた特定の低結晶化熱 P T F E 成形用粉末とカーボン繊維（直径  $7\mu\text{m}$ 、平均繊維長  $70\mu\text{m}$ ）とを重量比で 90/10 に乾式混合して本発明の成形用組成物をうる。この組成物を圧縮成形法（最終圧力  $500\text{ kgf/cm}^2$ 、5 分間保持）で成形したのち焼成し、円筒状成形品を作製する。この成形品の耐摩耗性（摩耗係数と摩擦係数）、耐クリープ性および引張強度と伸びを調べた。結果を表 4 に示す。

## 10 実施例 12

実施例 1 でえられた低結晶化熱 P T F E 成形用粉末とガラス繊維（直径  $11\mu\text{m}$ 、平均繊維長  $40\mu\text{m}$ ）とを重量比で 90/10 に乾式混合して成形用組成物をうる。この組成物を実施例 11 と同様にして成形、焼成し、物性を調べた。結果を表 4 に示す。

## 実施例 13

実施例 1 でえられた低結晶化熱 P T F E 成形用粉末とカーボン繊維（直径  $7\mu\text{m}$ 、平均繊維長  $70\mu\text{m}$ ）、ポリオキシベンゾイルポリエステル（住友化学工業（株）製エコノール® E-101S）を重量比で 80/5/15 に乾式混合して成形用組成物をうる。この組成物を実施例 11 と同様にして成形、焼成し、物性を調べた。結果を表 4 に示す。

## 比較例 14

25 比較例 1 でえられた P T F E 成形用粉末に実施例 11 と同様にカーボン繊維を重量比 90/10 に混合して成形用組成物をうる。この組成物を実施例 11 と同様にして成形、焼成し、物性を調べた。結果を表 4 に示す。

(27)

## 比較例 15

比較例 1 でえられた P T F E 成形用粉末に実施例 12 と同様にガラス繊維を重量比 90 / 10 に混合して成形用組成物をうる。この組成物を実施例 11 と同様にして成形、焼成し、物性を調べた。結果を表 4 に示す。

## 比較例 16

比較例 7 でえられた P T F E 成形用粉末に実施例 11 と同様にカーボン繊維を重量比 90 / 10 に混合して成形用組成物をうる。この組成物を実施例 11 と同様にして成形、焼成し、物性を調べた。結果を表 4 に示す。

## 比較例 17

比較例 7 でえられた P T F E 成形用粉末に実施例 12 と同様にガラス繊維を重量比 90 / 10 に混合して成形用組成物をうる。この組成物を実施例 11 と同様にして成形、焼成し、物性を調べた。結果を表 4 に示す。

[以下余白]

(28)

表 4

性 質		実 施 例			比 較 例			
		11	12	13	14	15	16	17
重 合 体 物 性	得量 (kg)	12.3	12.3	12.3	12.4	12.4	12.4	12.4
	パーフルオロビニル エーテル含量 (重量%)	0.062	0.062	0.062	0.075	0.075	なし	なし
	熔融粘度 (ポイズ $\times 10^{10}$ )	5.1	5.1	5.1	2.3	2.3	15.9	15.9
	粉末の比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	1.5	1.5	1.5	2.7	2.7	1.7	1.7
	融解熱 (J/g)	21.9	21.9	21.9	28.7	28.7	22.2	22.2
	結晶化熱 (J/g)	20.6	20.6	20.6	27.7	27.7	22.4	22.4
	耐摩耗性 摩耗係数 <sup>1)</sup> ( $\times 10^{-5}$ )	2.3	4.5	1.5	5.5	10.5	7.4	14.5
成 形 品 物 性	摩擦係数	0.22	0.24	0.23	0.30	0.26	0.14	0.20
	耐クリープ性 荷重140kgf/cm <sup>2</sup> 25°C全変形 (%)	6.2	7.1	4.6	5.9	6.9	9.4	12.4
	25°C永久変形 (%)	2.2	2.6	2.5	1.9	2.4	3.4	6.7
	荷重70kgf/cm <sup>2</sup> 200°C全変形 (%)	7.4	12.0	6.1	7.0	11.7	10.6	17.0
	200°C永久変形 (%)	2.5	4.8	3.1	2.1	4.5	3.7	7.3
	引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	227	191	186	241	200	304	270
	引張伸び (%)	292	327	324	350	480	293	325

1) 単位 : mm/km/kgf/cm<sup>2</sup>

## 実施例 14

実施例 11 で製造したカーボン繊維入り成形用組成物 2 kg と水 7 リットルを槽内温度 25℃ の 10 リットル容のステンレス鋼製の造粒槽に入れ、櫂型の攪拌翼を用い 600 rpm の回転数で 2 分間攪拌したのちトリフルオロクロロエタン 700 ml を加え、さらに 2 分間攪拌する。ついで攪拌翼を解砕能をもつ羽根型に変えて 5 分間 2000 rpm で攪拌したのち、再度攪拌翼を櫂型に変え 600 rpm で攪拌しながら 47℃ まで昇温して有機溶剤を蒸発回収する。

30℃ に冷却後取り出し、120℃ で 24 時間乾燥する。

えられたカーボン繊維入り成形用造粒粉末の諸物性を測定した。結果を表 5 に示す。

## 実施例 15

実施例 12 で製造したガラス繊維入り成形用組成物 2 kg を用いて、実施例 14 と同様にして造粒する。えられたガラス繊維入り成形用造粒粉末の諸物性を測定した。結果を表 5 に示す。

## 実施例 16

実施例 13 で製造した成形用組成物を実施例 14 と同様にして造粒する。えられた成形用造粒粉末の諸物性を測定した。結果を表 5 に示す。

## 実施例 17

実施例 11 で製造したカーボン繊維入り成形用組成物 2 kg を用いて、溶剤に 1, 3 - ジクロロ - 1, 1, 2, 2 - 3 - ペンタフルオロプロパンを用い、使用量を 720 ml とした以外は、実施例 14 と同様にして造粒する。えられたカーボン繊維入り成形用造粒粉末の諸物性を測定した。結果を表 5 に示す。



## 実施例 18

実施例 12 で製造したガラス繊維入り成形用組成物 2 kg を用いて、溶剤に 1, 1-ジクロロ-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを用い使用量を 720 ml とした以外は、実施例 14 と同様にして造粒する。えられたガラス繊維入り成形用造粒粉末の諸物性を測定した。結果を表 5 に示す。

## 比較例 18

比較例 14 でえられた P T F E 成形用組成物を実施例 14 と同様にして造粒する。えられたカーボン繊維入り造粒粉末の諸物性を測定した。結果を表 5 に示す。

## 比較例 19

比較例 15 でえられた P T F E 成形用組成物を実施例 14 と同様にして造粒する。えられたガラス繊維入り造粒粉末の諸物性を測定した。結果を表 5 に示す。

## 比較例 20

比較例 16 でえられた P T F E 成形用組成物を実施例 14 と同様にして造粒する。えられたカーボン繊維入り造粒粉末の諸物性を測定した。結果を表 5 に示す。

## 比較例 21

比較例 17 でえられた P T F E 成形用組成物を実施例 14 と同様にして造粒する。えられたガラス繊維入り造粒粉末の諸物性を測定した。結果を表 5 に示す。

[以下余白]

(31)

表 5

性 質	実 施 例					比 較 例				
	14	15	16	17	18	18	18	19	20	21
平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	520	481	392	505	492	405	385	462	450	
見掛け比重 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.75	0.77	0.71	0.73	0.76	0.73	0.77	0.74	0.73	
d <sub>50</sub> の0.7~1.3倍の成分 (重量%)	53.5	43.5	87.4	56.1	57.2	46.2	40.5	48.5	47.3	
溶着ファクター	0.75	0.81	0.53	0.76	0.80	0.85	0.90	0.64	0.71	
孔数 (孔/ $\text{m}^2$ )	105	注)	152	102	注)	98	注)	122	注)	
耐摩耗性										
摩耗係数 ( $\times 10^{-5}$ )	2.8	4.7	1.4	2.7	4.7	5.6	10.6	7.5	14.7	
摩擦係数	0.25	0.26	0.23	0.26	0.25	0.31	0.28	0.15	0.21	
耐クリープ性										
荷重140kgf/ $\text{cm}^2$										
25°C全変形 (%)	6.5	7.3	4.6	6.4	7.2	6.0	7.1	9.5	12.5	
25°C永久変形 (%)	2.3	2.8	2.6	2.2	2.8	2.1	2.6	3.4	6.7	
荷重70kgf/ $\text{cm}^2$										
200°C全変形 (%)	7.7	12.2	6.3	7.5	12.3	7.1	11.7	10.8	17.2	
200°C永久変形 (%)	2.8	5.0	3.1	2.7	5.0	2.1	4.7	3.7	7.4	
引張強度 (kgf/ $\text{cm}^2$ )	205	180	140	212	192	215	175	265	233	
引張伸び (%)	245	282	277	260	280	312	405	252	282	

注) 測定中、常に通電しており、孔が無数にあると考えられる。

(32)

## 実施例 19

製造例 1 でえられた粉末 320 g を内径 50 mm の金型に充填し、約 30 秒間かけて最終圧力が  $300 \text{ kg/cm}^2$  になるまで徐々に圧力を加え、さらに 5 分間その圧力に保ち、予備成形体をつくった。金型から予備成形体を取り出し、  
5 空気電気炉中で  $365^\circ\text{C}$  まで  $50^\circ\text{C}/\text{時間}$  の速度で昇温し、その温度に 5.5 時間保持したのち  $50^\circ\text{C}/\text{時間}$  の速度で室温まで降温して円筒形の焼成体をえた。この焼成体を切削加工して図 2 に示す成形体（ベローズ）をえた。この  
10 成形体をベローズポンプ（（株）イワキ製型式 2 K B M - 1 Z U 1）に装着し、 $25^\circ\text{C}$  で水運転（回転数 33 rpm、吐出量  $75 \text{ ml}/\text{分}$ ）を 720 時間行なったのち、ポンプから取りはずし、蛇腹部を目視で観察した。結果を表 6 に示す。

## 15 実施例 20～22 および比較例 22～24

成形用粉末として表 6 に示すものを用いたほかは実施例 19 と同様にして成形体を作製し、ベローズポンプで水運転を行ない、蛇腹部を目視で観察した。結果を表 6 に示す。

〔以下余白〕

(33)

表 6

実施例	成形用粉末	運転後の蛇腹の状態
実施例 19	実施例 1	変化なし
実施例 20	実施例 3	わずかに白化
実施例 21	実施例 5	変化なし
実施例 22	実施例 8	変化なし
比較例 22	比較例 1	著しく白化
比較例 23	比較例 7	白化
比較例 24	比較例 11	著しく白化

本発明のポリテトラフルオロエチレン成形用粉末は、耐クリープ性と耐屈曲疲労性（曲げ寿命）が共に優れた成形品を与え、ペローズ、ダイヤフラム、ポンプなどの反復的に屈曲が繰り返される部品の成形材料として顕著な効果を発揮するものである。

#### 産業上の利用可能性

本発明の成形用粉末はその優れた性質により、単独あるいはフィラーを配合してつぎのような用途の成形品の原料として有用である。たとえば、耐屈曲性が要求されるペローズ、ダイヤフラム、ホース、ピストンリング、バタフライバルブなどの耐屈曲性成形品；耐クリープ性が要求されるボールバルブシート、パッキン、ガスケット、ピストンリング、ペローズ、ダイヤフラム、バタフ

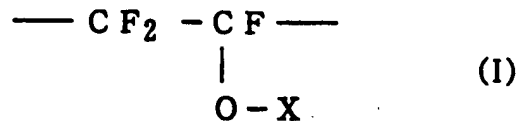
(34)

ライバルプなどの耐クリープ性成形品；耐ガス透過が要求されるペローズ、ダイヤフラム、ホース、パッキン、ガスケットなどの耐ガス透過性成形品などがあげられる。

(35)

請求の範囲

1. 溶融成形できず、 $0.5 \sim 9.0 \text{ m}^2 / \text{g}$  の比表面積および  $100 \text{ } \mu\text{m}$  以下の平均粒径を有するポリテトラフルオロエチレン粉末であって、
- 5 ポリテトラフルオロエチレンが、式 (I) :



- (式中、Xは炭素数1～6のパーフルオロアルキル基または炭素数4～9のパーフルオロアルコキシアルキル基である) で表わされるパーフルオロビニルエーテル単位を0.01～1重量%含有するものであり、かつ示差走査型熱量計で測定する結晶化熱が $18.0 \sim 25.0 \text{ J} / \text{g}$ のものであり、
- 10 該粉末からえられる成形品が
- (a) 700万回以上の曲げ寿命、
- 15 (b)  $200^\circ\text{C}$ において20%以下の耐クリープ性(全変形)、および
- (c)  $25^\circ\text{C}$ において15%以下の耐クリープ性(全変形)を有するものであることを特徴とするポリテトラフルオロエチレン成形用粉末。
- 20 2. パーフルオロビニルエーテル単位を0.03～0.20重量%含有する請求の範囲第1項記載の成形用粉末。
3. ポリテトラフルオロエチレンの溶融粘度( $380^\circ\text{C}$ )が $5.0 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{11}$ ポイズである請求の範囲第1項記載の成形用粉末。
- 25 4. ポリテトラフルオロエチレンの結晶化熱が $18.0 \sim$

(36)

23.5 J / g、成形品の曲げ寿命が1000万回以上である請求の範囲第1項記載の成形用粉末。

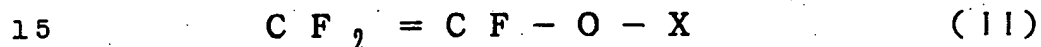
5. ポリテトラフルオロエチレンのSVIが50以下である請求の範囲第1項記載の成形用粉末。

5 6. ポリテトラフルオロエチレンの比表面積が5.0 ~ 9.0 m<sup>2</sup> / gである請求の範囲第1項記載の成形用粉末。

7. パーフルオロビニルエーテル単位がパーフルオロ (プロピルビニルエーテル) 単位である請求の範囲第 10 1項記載の成形用粉末。

8. パーフルオロビニルエーテル単位がパーフルオロ (2-プロポキシプロピルビニルエーテル) 単位である請求の範囲第1項記載の成形用粉末。

9. テトラフルオロエチレンと式(II) :



(式中、Xは炭素数1~6のパーフルオロアルキル基または炭素数4~9のパーフルオロアルコキシアルキル基である) で表わされるパーフルオロビニルエーテルとを開始剤として過硫酸塩を用いて40~55℃の温度にて懸濁重合することを特徴とする請求の範囲第1項記載のポリテトラフルオロエチレン成形用粉末の製法。

20 10. さらに、テロゲンの不活性な乳化剤を、重合水に対して1~200 ppm添加して懸濁重合をすることを特徴とする請求の範囲第9項記載のポリテトラフルオロエチレン成形用粉末の製法。

25 11. パーフルオロビニルエーテルがパーフルオロ (プロピルビニルエーテル) である請求の範囲第9項記載の製法。

(37)

12. パーフルオロビニルエーテルがパーフルオロ（2-プロポキシプロピルビニルエーテル）である請求の範囲第9項記載の製法。

5 13. 55℃における半減期が18～120時間である過硫酸塩を開始剤として使用し、40～55℃の重合温度において、重合開始後3時間までの開始剤の分解量が重合水に対する濃度で  $4 \times 10^{-7} \sim 8 \times 10^{-6}$  モル／リットルになる量の開始剤を重合開始時に仕込む請求の範囲第9項記載の製法。

10 14. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7または8項記載のポリテトラフルオロエチレン成形用粉末からえられる造粒粉末であって、

(a) 150 ～ 1000  $\mu$ m の平均粒径、

(b) 0.5 ～ 1.0 g /  $\text{cm}^3$  の見掛け比重、

15 (c) 平均粒径の0.7 ～ 1.3 倍の粉末が30重量％以上である粒度分布を有し、

該粉末からえられる成形品が

(d) 500 万回以上の曲げ寿命、

(e) 50以下のS V I

20 を有することを特徴とする成形用造粒粉末。

15. 平均粒径の0.7 ～ 1.3 倍の粉末が35～45重量％である粒度分布を有する請求の範囲第14項記載の成形用造粒粉末。

25 16. 請求の範囲第1、2、3、4、5、6、7または8項記載のポリテトラフルオロエチレン成形用粉末とフィラーとの重量比で99～20／80～1の混合物からるフィラー入りポリテトラフルオロエチレン成形用組成物。

17. 請求の範囲第16項記載のフィラー入りポリテトラフ



(38)

ルオロエチレン成形用組成物からえられる造粒粉末であって、

(a) 150 ~ 1000  $\mu\text{m}$  の平均粒径、

(b) 0.5 ~ 1.0  $\text{g}/\text{cm}^3$  の見掛比重、

5 (c) 平均粒径の 0.7 ~ 1.3 倍の粉末が 30 重量 % 以上である粒度分布を有する

フィラー入りポリテトラフルオロエチレン成形用組成物。

10 18. 平均粒径の 0.7 ~ 1.3 倍の粉末が 35 ~ 45 重量 % である粒度分布を有する請求の範囲第 17 項記載のフィラー入りポリテトラフルオロエチレン成形用組成物。

15 19. フィラーが、ガラス繊維、グラファイト粉末、青銅粉末、金粉末、銀粉末、銅粉末、ステンレス鋼粉末、ステンレス鋼繊維、ニッケル粉末、ニッケル繊維、二硫化モリブデン粉末、カーボンブラック、コークス粉末、カーボン繊維、芳香族系耐熱樹脂粉末、チッ化ホウ素粉末、ポリイミド粉末、PFA 粉末、フッ化雲母粉末またはポリフェニレンサルファイド粉末の 1 種または 2 種以上である請求の範囲第 16 項記載の成形用組成物。

20 20. 請求の範囲第 1、2、3、4、5、6、7 または 8 項記載のポリテトラフルオロエチレン成形用粉末を成形してえられうる

(a) 700 万回以上の曲げ寿命、

25 (b) 200  $^{\circ}\text{C}$  において 20 % 以下の耐クリープ性（全変形）、および

(c) 25  $^{\circ}\text{C}$  において 15 % 以下の耐クリープ性（全変形）を有するものであることを特徴とするポリテトラフル

(39)

オロエチレン成形品。

21. ポリテトラフルオロエチレンの結晶化熱が $18.0 \sim 23.5 \text{ J/g}$ 、成形品の曲げ寿命が1000万回以上である請求の範囲第20項記載の成形品。
- 5 22. 成形品がシール用成形品である請求の範囲第20項記載の成形品。
23. 成形品が可撓性成形品である請求の範囲第20項記載の成形品。
24. 請求の範囲第14項記載の成形用造粒粉末を成形して
- 10 えられうる
- (a) 500万回以上の曲げ寿命、
- (b) 200℃において20%以下の耐クリープ性（全変形）、および
- (c) 25℃において15%以下の耐クリープ性（全変形）
- 15 を有するものであることを特徴とするポリテトラフルオロエチレン成形品。

FIG. 1

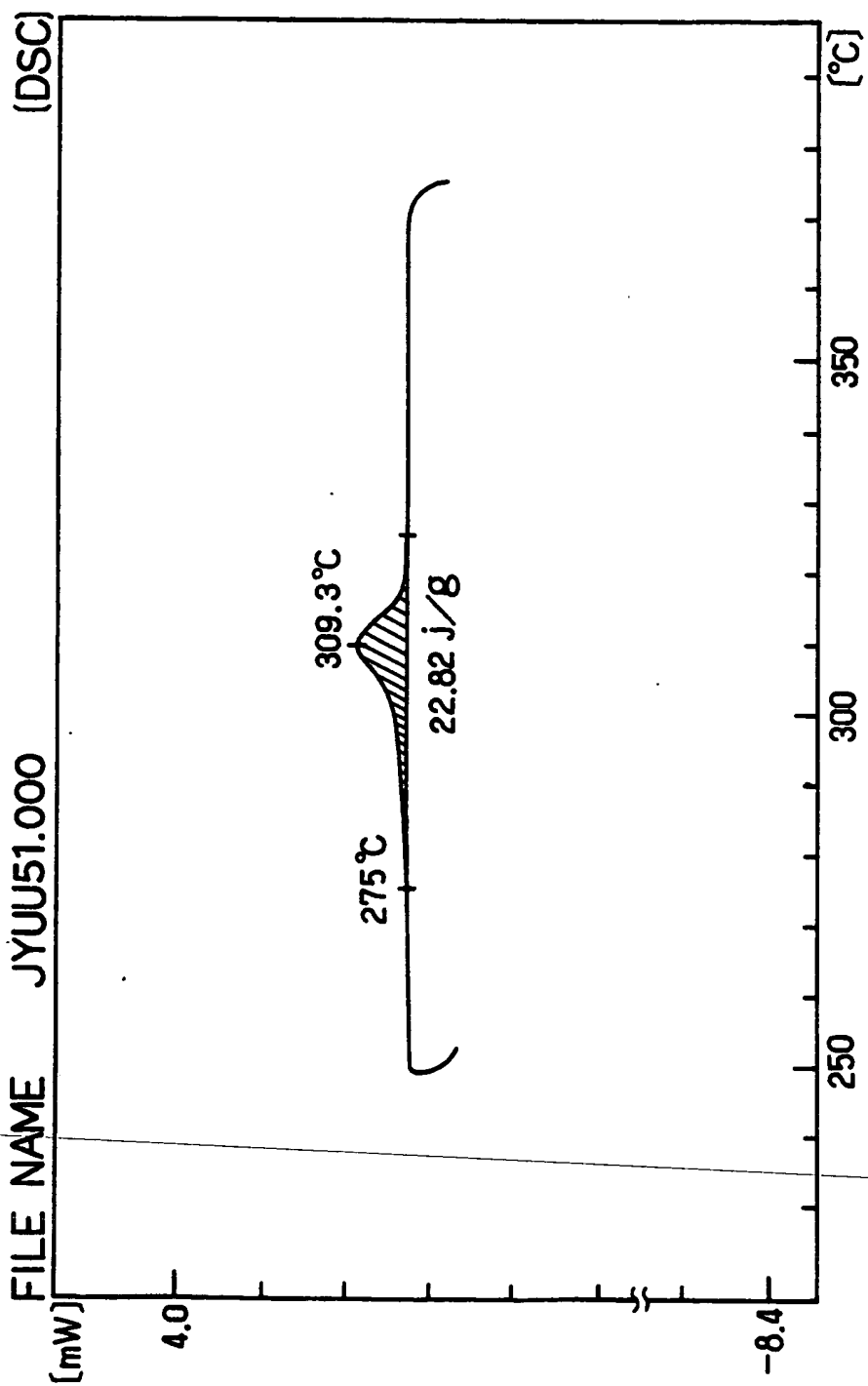
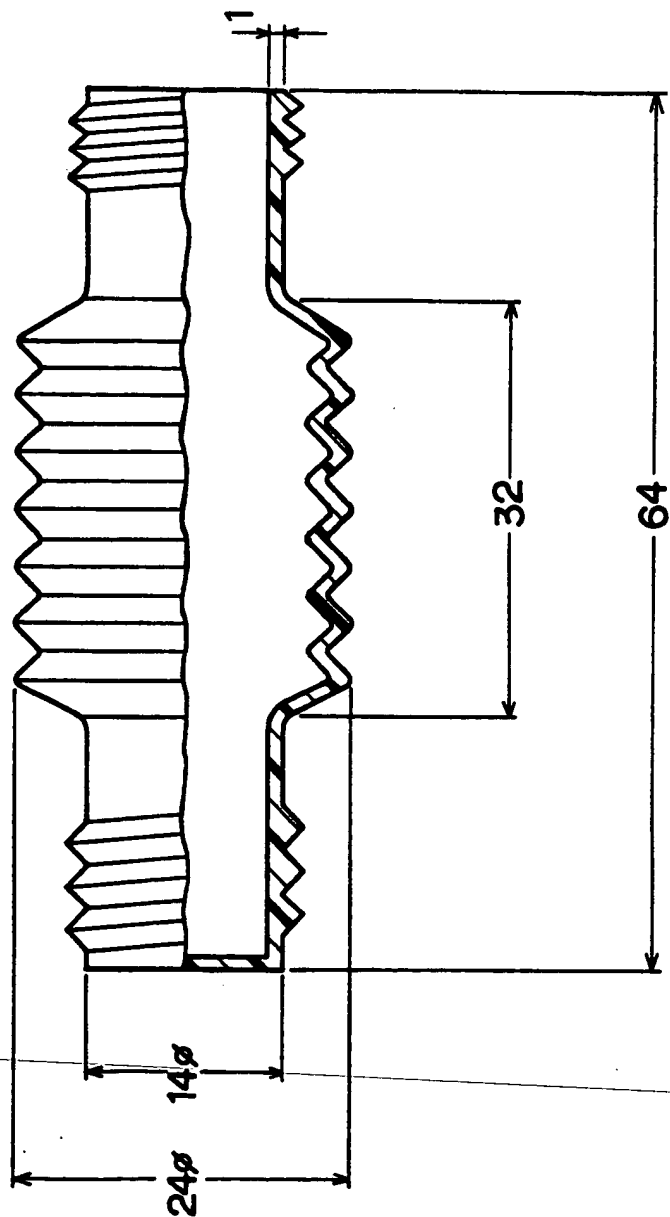


FIG. 2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/00140

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>5</sup> C08J3/12, C08F14/26, C08K7/16, C08L27/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>5</sup> C08J3/12, C08F14/26, C08K7/16, C08L27/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1992

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1992

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 64-1711 (Daikin Industries, Ltd.), January 6, 1989 (06. 01. 89), Claim 1; lines 4 to 11, lower right column, page 4, lines 6 to 9, lower left column, page 7, line 19, upper left column to line 12, lower right column, page 10 & EP, A2, 296559, December 28, 1988 (28. 12. 88)	1-24
A	JP, B2, 51-46794 (E. I. DuPont de Nemours and Co.), December 10, 1976 (10. 12. 76), Claim; lines 28 to 33, left column, page 3; line 17, left column to line 34, right column, page 7 & US, A, 3855191, December 17, 1974 (17. 12. 74)	1-24
A	JP, B2, 59-31524 (Hoechst AG.), August 2, 1984 (02. 08. 84), Claim 1 & US, A, 4078134, March 7, 1978 (07. 03. 78)	1-24



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

March 2, 1993 (02. 03. 93)

Date of mailing of the international search report

March 30, 1993 (30. 03. 93)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimil No.

Authorized officer

Telephone No.

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  <b>Int. Cl.<sup>8</sup></b>  <b>C08J3/12, C08F14/26, C08K7/16, C08L27/18</b></p>															
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  <b>Int. Cl.<sup>8</sup></b>  <b>C08J3/12, C08F14/26, C08K7/16, C08L27/18</b></p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  <b>日本国実用新案公報 1926-1992年</b>  <b>日本国公開実用新案公報 1971-1992年</b></p> <p>国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p>															
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP, A, 64-1711 (ダイキン工業株式会社), 6. 1月. 1989 (06. 01. 89), 特許請求の範囲第1項; 第4頁右下欄第4-11行; 第7頁 左下欄第6-9行; 第10頁左上欄第19行-第10頁右下 欄第12行 &amp; EP, A2, 296559, 28. 12月. 1988 (28. 12. 88)</td> <td>1-24</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, B2, 51-46794 (イー・アイ・デムボン・デ・ニモアス・</td> <td>1-24</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー  「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日 の後に公表された文献  「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と 矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため に引用するもの  「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規 性又は進歩性がないと考えられるもの  「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文 献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性 がないと考えられるもの  「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p> <table border="1"> <tr> <td> <p>国際調査を完了した日  <b>02. 03. 93</b></p> </td> <td> <p>国際調査報告の発送日  <b>30.03.93</b></p> </td> </tr> <tr> <td> <p>名称及びあて先  <b>日本国特許庁 (ISA/JP)</b>  <b>郵便番号100</b>  <b>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</b></p> </td> <td> <p>特許庁審査官 (権限のある職員)  <b>多喜鉄雄</b></p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 <b>8430</b></p> </td> </tr> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	A	JP, A, 64-1711 (ダイキン工業株式会社), 6. 1月. 1989 (06. 01. 89), 特許請求の範囲第1項; 第4頁右下欄第4-11行; 第7頁 左下欄第6-9行; 第10頁左上欄第19行-第10頁右下 欄第12行 & EP, A2, 296559, 28. 12月. 1988 (28. 12. 88)	1-24	A	JP, B2, 51-46794 (イー・アイ・デムボン・デ・ニモアス・	1-24	<p>国際調査を完了した日  <b>02. 03. 93</b></p>	<p>国際調査報告の発送日  <b>30.03.93</b></p>	<p>名称及びあて先  <b>日本国特許庁 (ISA/JP)</b>  <b>郵便番号100</b>  <b>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</b></p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)  <b>多喜鉄雄</b></p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 <b>8430</b></p>
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号													
A	JP, A, 64-1711 (ダイキン工業株式会社), 6. 1月. 1989 (06. 01. 89), 特許請求の範囲第1項; 第4頁右下欄第4-11行; 第7頁 左下欄第6-9行; 第10頁左上欄第19行-第10頁右下 欄第12行 & EP, A2, 296559, 28. 12月. 1988 (28. 12. 88)	1-24													
A	JP, B2, 51-46794 (イー・アイ・デムボン・デ・ニモアス・	1-24													
<p>国際調査を完了した日  <b>02. 03. 93</b></p>	<p>国際調査報告の発送日  <b>30.03.93</b></p>														
<p>名称及びあて先  <b>日本国特許庁 (ISA/JP)</b>  <b>郵便番号100</b>  <b>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</b></p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)  <b>多喜鉄雄</b></p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 <b>8430</b></p>														